

EVALUACION DEL ESTADO INTERFACIAL EN POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO MEDIANTE ANALISIS DINAMICO MECANICO

R. Díaz de León y G. Morales*

CIQA-Boulevard Enrique Reyna # 140, Saltillo Coah.- México. gmorales@ciqa.mx

Resumen. Se llevó a cabo la síntesis y evaluación dinámico mecánica de diferentes poliestirenos de alto impacto sintetizados a partir de diferentes copolímeros de estireno/butadieno. De la evaluación realizada, fueron identificadas las correspondientes transiciones α tanto de la fase elastomérica a bajas temperaturas (cercana a -100°C), como de la fase vítrea a elevadas temperaturas (cercana a 100°C). Asimismo, fue identificada otra transición a temperaturas próximas a los 40°C , la cual fue asociada a la transición β de la fase vítrea de poliestireno. Las variaciones encontradas en la transición α de la fase elastomérica, fueron atribuidas a los cambios provocados en la estructura morfológica de dicha fase. Por su parte, la transición β de la fase vítrea mostró una fuerte dependencia respecto al estado interfacial en los HIPS obtenidos, encontrándose que un aumento en la cantidad de copolímero injertado residente en la interfase provoca incrementos en la magnitud de la transición β del poliestireno. Los resultados fueron atribuidos fundamentalmente a variaciones en el área interfacial.

Introducción

La respuesta dinámico mecánica de sistemas heterogéneos como el HIPS, exhibe diferentes relajaciones en ambas fases asociadas con la transición vítrea y una o más respuestas que corresponden a otras relajaciones secundarias; e.g. relajación α en la fase del hule a temperaturas cercanas a -100°C y relajaciones β y α en la fase vítrea a temperaturas cercanas a los 50 y 100°C , respectivamente. Sin embargo, los trabajos publicados que relacionan la caracterización de HIPS utilizando el análisis dinámico mecánico (DMA por sus siglas en inglés), se han enfocado fundamentalmente a la región de la relajación α en la fase del hule [1]. Por ejemplo, se ha reportado que la magnitud del pico de pérdida de la $\tan \delta$, depende de la cantidad de hule activo en la región de la transición de la fase de hule [2]. Asimismo, se ha demostrado que la magnitud de la $\tan \delta$ puede ser incrementada, al incrementar la fracción volumen de la fase de hule como resultado de una mayor cantidad de PS ocluido[3]. Otros trabajos, han reportado que la temperatura de transición vítrea de la fase del hule se mueve hacia altas temperaturas cuando la cantidad de PS injertado incrementa, manteniendo el tamaño de partícula constante. Sin embargo, cuando el tamaño de partícula disminuye por un aumento en el grado de injerto, la T_g de la fase del hule se corre hacia bajas temperaturas por el aumento en el campo de tensión triaxial, lo cual refleja un aumento en la adhesión interfacial [4]. En lo que respecta a las relajaciones que aparecen en la fase vítrea de PS en el HIPS, Goyanes [5] fue el primero en reconocer la presencia de una relajación secundaria a temperaturas cercanas a los 50°C . Goyanes argumenta que esta relajación está asociada con relajaciones locales de la cadena principal. Es importante mencionar que no existe información en la literatura sobre relajaciones secundarias en el HIPS. El objeto de este trabajo fue investigar las diferentes relajaciones que tienen lugar en el HIPS, de forma de establecer una relación con la estructura de la fase dispersa y el estado interfacial.

Sección Experimental

En la Tabla 1 se muestran las recetas de experimentación para los diferentes HIPS sintetizados. Se empleó un copolímero en bloques de estireno/butadieno (SB), cuya fracción en peso de estireno fue del 10 %. Se consideraron concentraciones iniciales de hule entre 8-12% P/P. Por su parte, las concentraciones de iniciador (peróxido de benzoílo) se variaron entre el 0.10 y 0.15% P/P y la concentración de agente de transferencia (ATC) fue de 0.075 % P/P. En cuanto a la reacción de síntesis, ésta se llevó a cabo en etapas sucesivas masa-suspensión. La etapa en masa se condujo a 80 °C y 40 rpm durante aproximadamente 5 h, mientras que la etapa en suspensión acuosa se llevó a cabo con rampas de temperatura (125-150 °C) a 750 rpm durante 5 h.

Los HIPS fueron molecular y morfológicamente caracterizados para determinar: a) grado de injerto (extracción con solvente y gravimetría); distribución de pesos moleculares de la matriz de PS (SEC); y c) morfología (TEM). Los HIPS fueron estabilizados en un extrusor en presencia de 0.6 phr de BHT, 0.4 phr de IRGANOX, y 0.1 phr de TINUVIN P. Posteriormente, los materiales fueron moldeados a 200 °C de donde se obtuvieron probetas para llevar a cabo el análisis dinámico-mecánico bajo un barrido de temperatura de -120-110 °C, a una frecuencia de 0.1 Hz, amplitud de 0.5 mm y velocidad de calentamiento de 5°C/min.

Tabla 1. Recetas utilizadas en la síntesis de HIPS.

Material	[SB] ₀ (% P/P)	[I] ₀ (% P/P)	[CTA] ₀ (% P/P)
HIPS-1	8	0.10	-
HIPS-2	8	0.15	-
HIPS-3	12	0.15	-
HIPS-4	12	0.15	0.075

[]₀: Concentración inicial; SB: Copolímero SB; I: Iniciador; ATC: Agente de transferencia de cadena

Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra el comportamiento dinámico mecánico en función de la temperatura para los diferentes HIPS sintetizados. Se observan dos relajaciones α , las cuales son características en el HIPS; una de ellas a bajas temperaturas, entre -90 y -75 °C, que corresponde a la transición vítrea de la fase de hule y la otra, a elevadas temperaturas, entre 90 y 108 °C, que pertenece a la transición vítrea de la fase de PS. Entre ambas relajaciones α se observa claramente otra relajación secundaria entre 34 y 38 °C. De acuerdo a lo reportado en la literatura, el PS homopolímero, presenta la relajación β a temperaturas entre 30 y 50 °C, dependiendo de las condiciones de análisis [6], de tal forma que la relajación observada en nuestro caso puede identificarse como la relajación β de la fase continua de PS.

Por otro lado, se observa en la relajación α de la fase del hule, que en la medida que el tamaño de partícula aumenta, la pendiente (negativa) de la caída del módulo de almacenamiento ($m E'_{HIPS}$) se incrementa. Por su parte, la altura de la relajación ($H E'_{HIPS}$) también muestra una fuerte relación con el tamaño de partícula y se observa un aumento en dicha altura conforme aumenta el tamaño de partícula. Estos incrementos indican una mayor tensión interfacial, provocada principalmente por una disminución en la

concentración de iniciador (Fig.1 A y B), aumento en la concentración de hule (Fig.1 A y C) y el empleo de agente de transferencia de cadena (Fig.1 C y D).

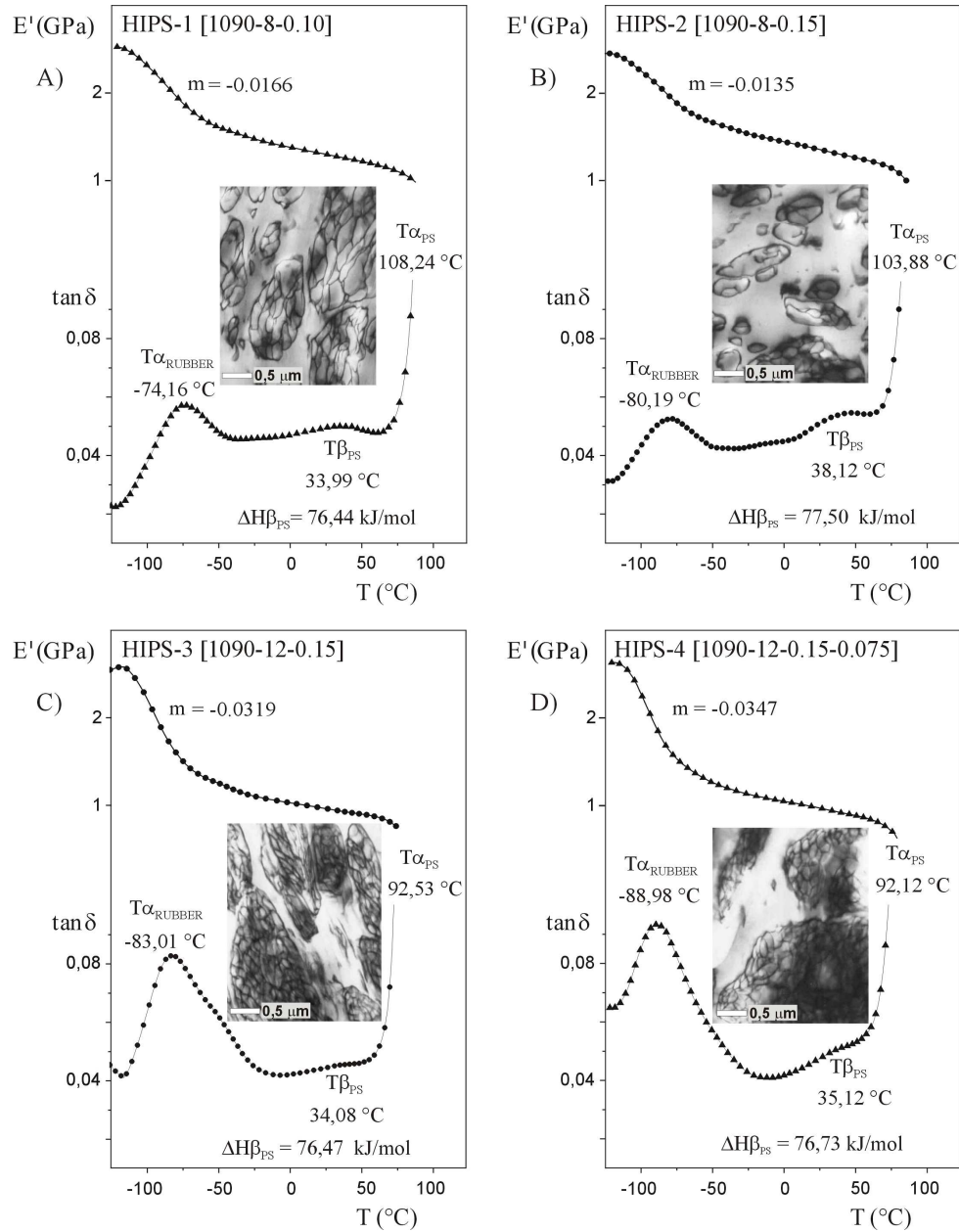


Figura 1. Dependencia del módulo de almacenamiento y $\tan \delta$ de los diferentes HIPS obtenidos en función de la temperatura.

En cuanto a las características de la relajación β de la fase de PS, se observa claramente una mayor área bajo la curva de la $\tan \delta$ en la relajación β ($\tan \delta_{\beta_{PS}}$) cuando se incrementa la concentración de iniciador (lo cual promueve una mayor interacción interfacial) (Fig.1 A y

B). Lo anterior se puede explicar si se tiene en cuenta que en los sistemas poliméricos de múltiples fases como el HIPS, la reubicación conformacional cooperativa de las cadenas, puede involucrar segmentos que pertenecen a moléculas similares o diferentes dependiendo de la escala composicional de heterogeneidad y fundamentalmente también, de la interacción interfacial. De tal forma, si se considera que el $A \tan \delta \beta_{PS}$ representa la cantidad de moléculas que participan en el proceso de relajación hasta alcanzar un estado de equilibrio, en la medida que exista una mayor interacción interfacial, el proceso de relajación β tenderá a involucrar especies de las dos fases, aumentando así su magnitud. Por su parte, cuando aumenta la concentración de hule dicha área de la relajación β disminuye (en este caso existe una menor adhesión interfacial).

En el caso de emplear agente de transferencia de cadena, las explicaciones anteriores parecieran contradictorias, ya que el área bajo la curva aumenta a pesar de que existe una mayor tensión interfacial. Sin embargo, si se consideran los siguientes dos aspectos: 1) La magnitud de la relajación β depende de la cantidad de moléculas que intervienen en el proceso y 2) la relajación β incrementa su magnitud cuando se maximiza el volumen libre, pudiera existir una posible explicación a este comportamiento.

Al utilizar agentes de transferencia de cadena, existe una mayor cantidad de PS libre con menor peso molecular que puede participar en el proceso de relajación β . Asimismo, el empleo de agentes de transferencia de cadena, conduce a partículas de mayor tamaño, las cuales se encuentran sometidas a una menor presión hidrostática por parte de las cadenas de menor peso molecular de la fase de PS. Bajo estas condiciones, el volumen libre intermolecular podría verse incrementado. Así entonces, mediante la acción conjunta entre una mayor cantidad de PS libre de bajo peso molecular y una menor presión hidrostática, podría en principio explicarse el comportamiento presentado por el agente de transferencia de cadena sobre las características de la relajación β en la fase del hule.

Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten establecer una relación entre las relajaciones α de la fase de hule y la relajación β de la fase de PS con el estado interfacial. Un decremento en el tamaño de partícula provocado por un aumento en la concentración de iniciador y por un decremento en la concentración de SB, provocan un aumento en $m E'_{HIPS}$, lo cual se atribuye a una menor tensión interfacial. Por su parte, el $A \tan \delta \beta_{PS}$ tiende a incrementarse al disminuir la tensión interfacial debido a una mayor interacción interfacial, lo cual conduce a involucrar segmentos de ambas fases en el procesos de relajación. Al utilizar agente de transferencia de cadena, $m E'_{HIPS}$ aumenta como consecuencia de una mayor tensión interfacial. Asimismo, el $A \tan \delta \beta_{PS}$ tiende a incrementarse, debido a un aumento en el volumen libre y en la cantidad de PS libre de bajo peso molecular.

Referencias

1. Dickie R. A., *J of Appl. Polym Sci.*, 1973, 17, 45.
2. Morbitzer L., Kranz D. G. and Ott K. H., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 1976, 20, 2691.
3. Turley S. G., and Keskkula H., *Polymer*, 1980, 21, 466.
4. Sardelis K., Michels H. J. and Allen G., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 1983, 28, 3255.
5. Goyanes S. N., *J. App. Polym. Sci.*, 1999, 75, 865.
6. Seefried, Jr., C. G. and Koleske J. V., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1976, 14, 663.